

(54) METHOD FOR PRODUCING ALKANONE

(11) JP-B-49-34652

(43) Publication Date: September 17, 1974

(19) JP

(21) Appln. No. 45-99761

(22) Filing Date: November 12, 1970

(71) Applicants: STAMICARBON NAHMNOHZEY FENNOTESHAP (Phonetic translation)

(72) Inventors: *Jiron Wilhelm Jeuse* (Phonetic translation) and others

[Claim 1]

A method for producing an alkanone comprising bringing a gas stream of an olefin into contact with a catalyst system comprising a molybdenum oxide and a tin oxide carried on a thermostable support in the presence of steam and oxygen, characterized in that said catalyst system is contacted with a gas stream comprising an olefin to be converted and a steam comprising a relatively small amount of oxygen, and a gas stream comprising the olefin to be converted and a steam comprising a relatively large amount of oxygen, alternately.

⑤ Int. Cl.

C 07 c 49/06

C 07 c 49/08

C 07 c 49/10

B 01 j 11/32

⑥ 日本分類

16 B 541

16 B 541.1

13(9)G 11

16 B 541.2

⑦ 日本国特許庁

特 許 公 報

⑧ 特許出願公告

昭49-34652

⑨ 公告 昭和49年(1974)9月17日

発明の数 1

(全7頁)

1

2

④ アルカノンの製法

① 特 願 昭45-99761

② 出 願 昭45(1970)11月12日

優先権主張 ③ 1969年11月12日 ④ オランダ国 ⑤ 6916990

⑦ 発 明 者 ジョン・ウィルヘルム・ジユウス
オランダ国グリーン・フランス・
エレンスラーン20

同 ヤン・ヘッセル・クルート

オランダ国グリーン・コヒストラ
ート8

同 アドリアン・ピーター・ポール・
ノーベル

オランダ国グリーン・ポトギータ
ーラーン4

⑧ 出 願 人 スタミカーボン・ナムローゼ・
フエンノートシャツプ

オランダ国ヘールレン・バン・デ
ル・メーゼンストラート2

⑨ 代 理 人 弁理士 飯田治躬 外1名

図面の簡単な説明

第1図はこの発明の方法について、異なる空間速度に関する反応時間の関数としての転化率を示すグラフで、第2図は触媒層の温度の効果を示すグラフで、第3図と第4図は同図中に示す条件における酸素対オレフィンの割合を関数とする選択度を示すグラフである。

発明の詳細な説明

この発明は後述する触媒の存在中にて水蒸気と酸素とを用いてオレフィンを酸化してアルカノン類、たとえばアセトン或はブタノンを製造する方法、とくにその触媒を組成の異なるガス状反応流と連続的に接触させてアルカノンを製する方法に関する。

オレフィンは後述するような触媒上で酸化して

アルカノンにすることができる。触媒が低温にても十二分に活性であれば、その選択度はアルカノンの形成に役立つものである。オレフィン、水蒸気、酸素、必要に応じて不活性ガスの混合物を熱安定担体に支持した酸化スズを伴う酸化モリブデンから成る触媒系上を通す方法ではアルカノンの形成について転化率が低い或はその選択度が低い或はその不利益がある。反応器にオレフィン・フラクションを一度通した時の転化率が約10%以下であれば、たとえば70%以上のアルカノン選択度が得られる。しかし転化率が高いと、アルカノンの生産量は低下し、カルボン酸と一酸化炭素と二酸化炭素の生産量が増す。たとえば90%の転化率にては、オレフィンは0.5%程度しかアルカノンに転化しないが、35%はカルボン酸に55%は一酸化炭素と二酸化炭素に転化される。

本発明者は前述したような触媒を酸素含量の異なる反応ガス混合物と連続的に接触させると、触媒のアルカノン選択度が増すということを見出した。この発明は水蒸気と酸素との存在中でオレフィンのガス流を熱安定担体に支持したモリブデンの酸化物とスズの酸化物から成る触媒系と接触させて成る型式のアルカノンの製法を提供するもので、この発明の方法に於いては、前記触媒系を2種のガス流(その一方のガス流は転化されるべきオレフィンと比較的小割合の酸素を伴う水蒸気ととなり、他方のガス流は比較的高い割合の酸素を含有するガス混合物から成るものである)と温度と圧力とについての反応条件下で交互に接触させるのである。

この発明の方法にては温度が極度に上昇することのないよう温度を調節して、一酸化炭素と二酸化炭素とが不当に形成するのを回避する。しかしこれらの条件に於ては触媒系の酸化物成分の還元は触媒の表面層に限られている。したがって接触活性粒子が極く微小なものでないと、触媒は酸素に富むガス混合物と中程度に接触しないで触媒の

3

容量当り酸化されるオレフィンの量が極めて少量になつてしまう。したがつて、実際の条件にては、接触活性酸化物粒子をできるだけ小粒子とすべきで、スズの酸化物の大部分が少くとも50 Åの粒子の形で担体土に於て大部分を占めるようにすることが望ましい。

この種触媒はスズ・イオンを含有し、熱安定担体が懸濁している溶液中で、同溶液内の金属イオンと水酸イオンの濃度をけん濁担体の表面の処理した不溶性金属酸化物の溶解積にほとんど等しいが溶液中の酸化物の核の大きな溶解積を超えるには不十分になるように徐徐な割合で水酸イオンを均質に形成することによつて製造することができる。スズ化合物の沈殿後に、モリブデンの塩または酸化物を最初に負荷した担体の懸濁液に添加することができ、次いで完全に負荷した担体のけん濁液から分離して乾燥し、カ焼する。水酸イオンを均一に徐徐に生成させるには、例えばスズ塩溶液中の熱安定担体のけん濁液に尿素を添加し、この溶液をはげしく攪拌しながら加熱して、溶液のpH値を極くゆつくりと増加させしかもその加熱を酸化物が担体について所望量沈着するまでつづけて遂行することが出来る。

この発明の方法の一実施態様にては、静止触媒を転化されるべきオレフィンと酸素を僅かしか含まない水蒸気とのガス混合物と、酸素を割合多量に含むガス混合物と交互に接触する。そうするには反応器への供給物の組成を周期的に変更して遂行する。

この発明の方法の別の実施態様にては、触媒自体を前記ガス流の一方から他方へと移動する。即ち、石油留分の接触分解についての周知の方法にては、触媒は反応帯域とたとえば流動状態の移動層の再生帯域との間を循環する。

この発明の方法はアルカノンが高比率で含有するガス混合物を生成するに至るもので、そのアルカノンの含量はオレフィンと、酸素と、水蒸気と、そして必要に応じて不活性ガスとの混合物を触媒上に通す型式の従来周知の方法のアルカノン含量の5乃至20倍に相当するもので、この種周知の方法にくらべて、そのアルカノンの分離がはるかに容易なのである。

この発明による特別の利点は、ケトンに対する高選択率が得られ、実質上副生物が存在しないこ

4

とである。従来法においては、ケトンに対する良好な選択率は変換の単位が非常に低い場合にのみ達成できる。

この発明の方法は大気圧にて行うことが出来るが、一部または全部を高圧、たとえば50バールまでの圧力で遂行することもできる。反応温度はたとえば150℃乃至400℃の広範囲内のものとしてすることができる。触媒に対する酸素の少いガス混合物および酸素に富むガス混合物の双方の接触は各々適当な圧力と温度にて行うことができる。

この発明の方法にて用いる酸素の希薄なオレフィンと水蒸気のガス混合物には少量の酸素またはアルケンが含有しても反応に当つて害を及ぼすことがないが、オレフィン（容量）に対して酸素（容量）を0.5部以下の混合物とすることが好ましい。大気圧または大気圧より幾分高い圧力にて使用する酸素に富むガス混合物は空気とすることが望ましく、水蒸気を含有していても良い。この発明の方法をたとえば5バール以上の高圧範囲で遂行するときには、工業酸素（水蒸気を含む）を用いて窒素の導入を避けることが望ましい。水蒸気と不活性ガスの双方またはその一方を酸素に富む混合物と接触させる以前または以後のいずれかに触媒に通すことが出来る。

この発明の例を挙げて説明する。それぞれの操作に於て、プロペンと水蒸気の混合物、n-ブテンと水蒸気の混合物、空気と水蒸気の混合物を後述する反応条件にて反応器中の酸化スズ・酸化モリブデン触媒上に通した。これまでに述べた他の元素の1種乃至数種を含む触媒を用いた時も類似の結果を示した。

触媒「A」と「B」の製造を次のようにしておこなつた。

〔シリカ担体上に負荷した酸化スズ・酸化モリブデン触媒の製造〕

触媒「A」

商標名「AEROSIL」にて市販の比表面積が200 m²・g⁻¹のシリカ2.25 kgを30リットルの水に溶解した1.04 kgのSnCl₂・5H₂Oの溶液に懸濁させた。懸濁液をはげしく攪拌しながらpH値が0.5から2.2へと上昇するまで24時間に亘つて沸とうした後、1.8 kgの尿素を添加した。次で懸濁液を冷却した。pH値はさらに3に増した。かくして得た懸濁液に0.6 kgの

5

6

MoO₃を添加し、さらに2時間懸濁液を攪拌した。＊に付着していた。

遠心分離して液体から固体物質を分離し、洗浄して乾燥した。乾燥物質から2%グラフアイトを含み長さ3mm、断面積3平方mmの円筒形のペレットをつくつた。このペレットを450℃でカ焼し、450℃にて16時間、それに水蒸気を通した。

これによつてペレットの極く微細な二酸化スズが酸化モリブデンの薄層でおおわれた。最終ペレット状触媒の組成は15(重量)%SnO₂, 15(重量)%MoO₃, 68(重量)%SiO₂, 2(重量)%Cであつた。電子顕微鏡で検査したところ約30Åの大きさの二酸化スズ粒子がシリカ＊

触媒「B」

触媒「A」と類似の方法で触媒「B」をつくつた。その組成は83.6(重量)%SnO₂, 13(重量)%MoO₃, 51(重量)%SiO₂, 2(重量)%Cであつた。

表Iは温度260℃、大気圧、空間速度127vol/時/volにおける触媒「A」によるプロピレンの酸化の結果を示す。選択度と転化率とはこの方法の第二段階を数回おこなつた後のものを示す。

表 I

プロピレンの酸化(触媒A)

C₃H₆:H₂O=1:0.3; 空間速度 127vol/時/vol
温 度 260℃

時 間 (分)	最終生成物の組成 % mol			転 化 率 % mol
	CH ₃ CHO	CH ₃ COCH ₃	CO ₂	
5	0.1	99.9	0.00	14.2
18	0.05	99.95	0.00	11.6
26	0.05	99.95	0.00	9.05
34	0.05	99.95	0.00	6.7
42	0.02	99.98	0.00	5.35
50	0.02	99.98	0.00	4.45
58	0.00	100.0	0.00	3.55
66	0.00	100.0	0.00	3.0
74	0.00	100.0	0.00	2.5
82	0.00	100.0	0.00	2.3

260℃にて空気+水蒸気で30分間再生
(30%の空気と8%のH₂O/時)

5	0.10	99.9	0.00	13.3
18	0.10	99.9	0.00	11.4
26	0.05	99.95	0.00	8.75
33	0.05	99.95	0.00	7.85
41	0.05	99.95	0.00	5.65
48	0.02	99.98	0.00	4.3
80	0.02	99.98	0.00	2.3

7

8

260℃にて空気+水蒸気で15分間再生
(30ℓの空気と8ℓのH₂O/時)

5	0.1	99.9	0.00	12.9
18	0.05	99.95	0.00	11.6
26	0.05	99.95	0.00	8.8
34	0.05	99.95	0.00	6.65

表IIとIIIはプロピレンとn-ブテンの酸化をそれぞれ低オレフィン対蒸気比で行った結果を示す。

表 II

プロピレンの酸化(触媒B)

C₃H₆:H₂O=1:2.2; 空間速度 91 vol/時/vol

温度 257℃

時間 (分)	最終生成物の組成 % mol			転化率
	CH ₃ CHO	CH ₃ COCH ₃	CO ₂	% mol
9	0.1	99.9	0.00	42.2
18	0.1	99.9	0.00	37.0
20	0.1	99.9	0.00	28.1
22	0.1	99.9	0.00	25.4
30	0.05	99.95	0.00	19.1
32	0.05	99.95	0.00	18.1
34	0.05	99.95	0.00	15.9

表 III

n-ブテンの酸化(触媒B)

C₄H₈:H₂O=1:2.2; 空間速度 91 vol/時/vol

温度 253℃

時間 (分)	最終生成物の組成 % mol				転化率
	CH ₃ CHO	CH ₃ COCH ₃	CH ₃ COCH ₂ CH ₃	CO ₂	% mol
13	0.1	2.0	96.7	1.0	21.3
21	0.1	1.1	97.8	0.7	16.4
29	0.05	0.9	98.1	0.8	15.1
37	0.05	0.8	98.1	1.0	11.4
45	0.05	0.7	97.9	1.3	9.1

添附図面の第1図は空間速度を異にした場合の40 vol/時としてプロピレンからアセトン製する反応時間の関数としての転化率を示すグラフである。横軸に時間(分)をとり、縦軸に転化率(モル%)がとつてある。カーブA, B, Cはそれぞれ空間速度を170, 91および39 vol/時

のものに関する。カーブDは空間速度91 vol/時/volにてn-ブテンからブタノンを製するものに関する。これらの例には、触媒「B」を使った。触媒層は257℃の温度に保ち、オレフィン

9

対水蒸気の比は1:2.2とした。プロピレンからアセトンの形成についての選択度は99.9%で、ブテンからブタノンの形成についての選択度は約95%であつた。グラフから、空間速度が高くなるほど転化率が低下し、所定空間速度においては、5ブテンの転化率はプロピレンの転化率より低いことが明らかである。

添附図面の第2図のグラフは触媒層の温度の効果を示すものである。横軸は時間(分)を縦軸は転化率(モル%)を示す。このグラフはプロピレンからアセトンを製するものについてのみ示している。適用した反応温度はそれぞれのカーブに示してある。これらの例については、触媒「A」を使用した。プロピレン対水蒸気の比は1:0.3で、空間速度は127 vol/時/volであつた。アセトンの形成についての選択度は99.9%であつた。グラフから判るように反応を行つた温度は時間に関して転化の進行に僅かしか影響を及ぼしていない。

この発明による方法において割合に酸素が稀薄なガス混合物を使用する段階におけるオレフィンと酸素の濃度の割合はアルカノンの形成についての選択度に影響することがはなはだしい。添附図面の第3図と第4図に示すグラフは横軸に酸素部分圧(パール)を縦軸に選択度(パーセント)をとつたグラフ中に示した条件における酸素対オレフィン比の関数としての選択度を示す。これらの例に於ては触媒「A」を使用した。第3図の例に

10

おいては、空間速度は1950 vol/時/volで、第4図の例では空間速度は890 vol/時/volであつた。第3図の例では使用したプロピレンと水蒸気の部分圧はそれぞれ0.050パールと0.25パールとで、第4図の例では使用したブテンと水蒸気の部分圧はそれぞれ0.027と0.284パールであつた。これらの例において余分の水蒸気は表I, II, IIIによる例のものより多かつた。選択度は酸素対オレフィンの比が増すとはげしく低下する。このことはブテンからブタノンを製造する時にはより顕著であることが明白である。

⑦特許請求の範囲

1 水蒸気と酸素の存在中でオレフィンのガス流を熱安定担体に支持したモリブデンの酸化物とスズの酸化物とから成る触媒系と接触してアルカノンを製造する方法において、前記触媒系を温度と圧力との反応条件下で、転化されるべきオレフィンと酸素が割合に少量しか含んでいない水蒸気とから成るガス流と、さらに酸素を割合に多量含んでいるガス混合物から成るガス流と、交互に接触することを特徴とするアルカノンの製法。

⑧引用文献

西独国特許 1801301
触媒化学 増補版 山中竜雄著 昭37.7.30
第137~8頁 日刊工業新聞社発行

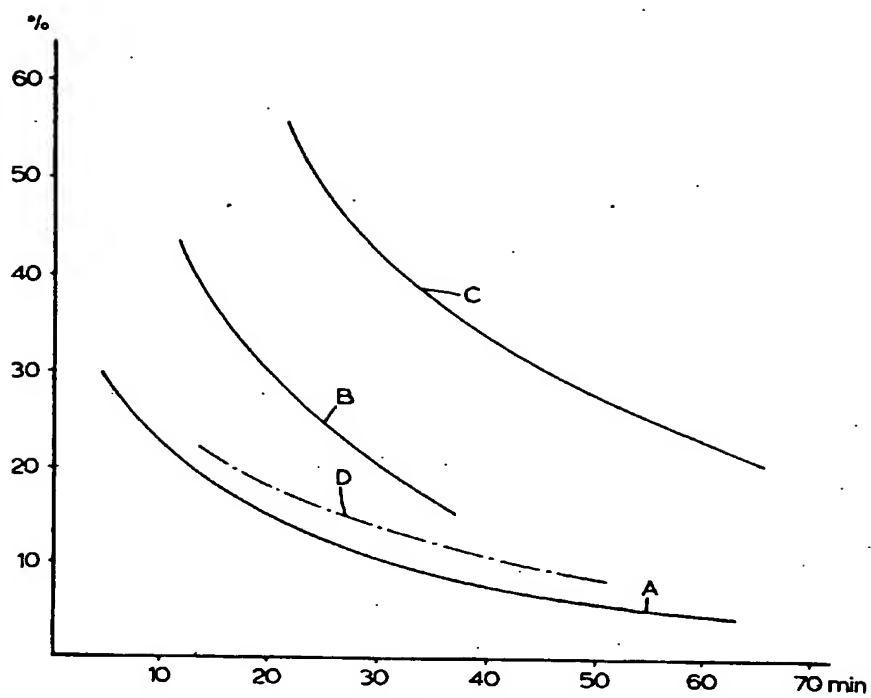


FIG.1

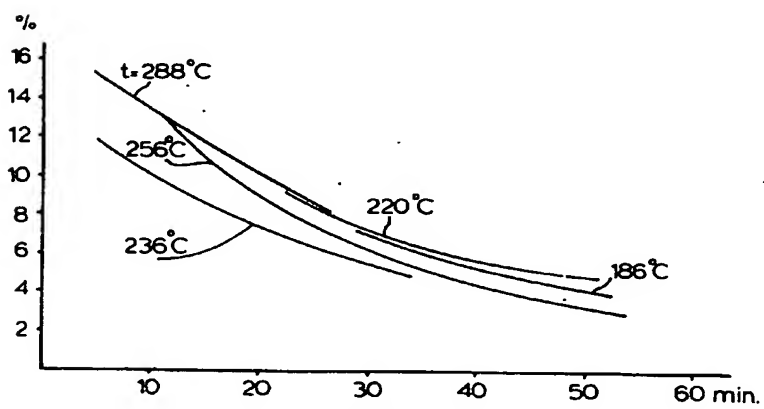


FIG.2

(7)

特公 昭 4 9 - 3 4 6 5 2

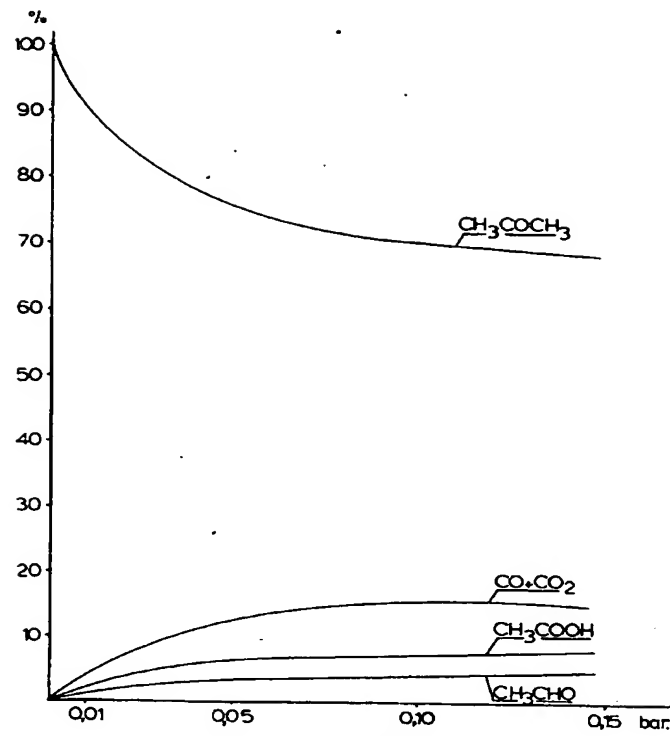


FIG.3

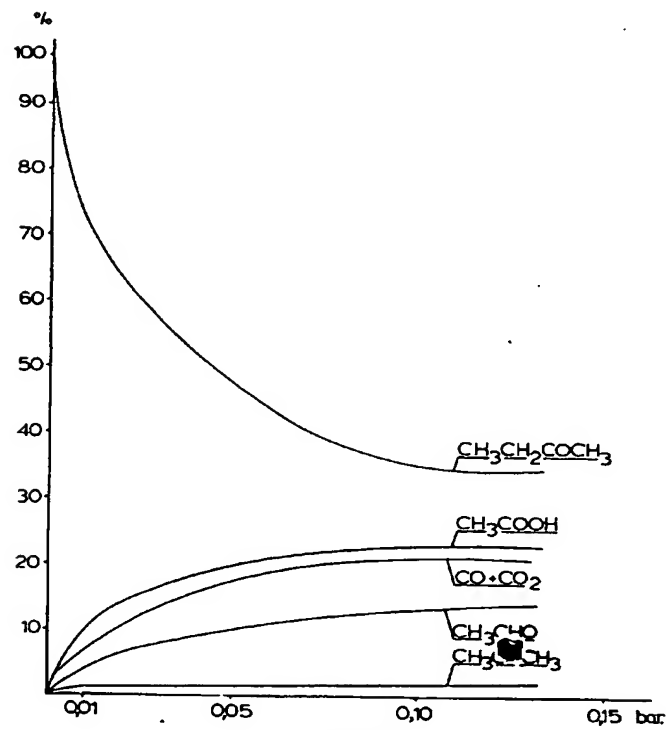


FIG.4